



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000313662 A**(43) Date of publication of application: **14.11.00**

(51) Int. Cl. **C04B 35/46**
H01B 3/12

(21) Application number: **11121344**(22) Date of filing: **28.04.99**(71) Applicant: **KYOCERA CORP**(72) Inventor: **IWASHITA SHUZO**
HAYASHI HARUMI**(54) CERAMIC COMPOSITION****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain a high P/V value and a denseness that is sufficient for piezoelectric ceramics without noxious Pb by using SrBi₄Ti₄O₁₅ as a main component, further adding specific amounts of MnO₂, La₂O₃, Nd₂O₃, Lu₂O₃, Yb₂O₃, Bi₂O₃, MgO, ZrO₂ or the like.

SOLUTION: In a ceramic composition mainly containing SrBi₄O₁₅, 100 pts.wt. of the main component are combined with 0.01-1 pt.wt. of MnO₂, and 0.01-1 pt.wt.

of at least one selected from La₂O₃, Nd₂O₃, Lu₂O₃, Yb₂O₃, Bi₂O₃, MgO, ZrO₂. In a preferred embodiment, the C-axis orientation of the crystalline particles of SrBi₄O₁₅ is ³35%, particularly ³50% and this requirement can be attained by fitting this ceramic composition from green sheets. This ceramic composition is increased its sintering properties by addition of a prescribed amount of MnO₂ and can be densely fired at a temperature level of 21,220°C and gives ³60 dB of the P/V value represented by the formula: 20 log (Ra/R₀) (R₀ is resonant impedance, Ra is antiresonant impedance).

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-313662
(P2000-313662A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000.11.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	C 4 G 0 3 1
H 0 1 B 3/12	3 0 4	H 0 1 B 3/12	3 0 4 5 G 3 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-121344

(22) 出願日 平成11年4月28日 (1999.4.28)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 岩下 修三

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 林 春美

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4G031 AA03 AA05 AA07 AA09 AA11

AA12 AA19 AA35 BA10 CA01

5G303 AA02 AA10 AB20 BA12 CA01

CB05 CB15 CB17 CB18 CB22

CB32 CB35 CB39 CB43

(54) 【発明の名称】 磁器組成物

(57) 【要約】

【課題】 SrBi, Ti, O₁, 系磁器組成物において、P/V値が高く、圧電セラミックスとして用いる場合に十分緻密な磁器組成物を提供する。

【解決手段】 SrBi, Ti, O₁, と表される主成分と、該主成分100重量部に対してMnO₂を0.01~1重量部、La₂O₃、Nd₂O₃、Lu₂O₃、Yb₂O₃、Bi₂O₃、MgOおよびZrO₂のうち少なくとも1種を0.01~1重量部の割合で含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ で表される主成分と、該主成分100重量部に対して MnO_2 を0.01～1重量部、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 MgO および ZrO_2 のうち少なくとも1種を0.01～1重量部の割合で含有することを特徴とする磁器組成物。

【請求項2】 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 結晶粒子のc軸配向度が35%以上であることを特徴とする請求項1記載の磁器組成物。

【請求項3】 共振インピーダンスを R_0 、反共振インピーダンスを R_∞ とした時、 $20 \log (R_\infty / R_0)$ で表される P/V 値が60dB以上であることを特徴とする請求項1または2記載の磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、磁器組成物に関し、例えば、共振子、超音波振動子、超音波モーター、あるいは加速度センサー、ノッキングセンサー及びAEセンサー等の圧電センサーなどに適し、特に、高周波レゾネータの発振子用磁器組成物として好適に用いられる磁器組成物に関する。

【0002】

【従来技術】 従来から、圧電磁器組成物を利用した製品としては、例えばフィルター、発振子、超音波振動子、超音波モーター、圧電センサー等がある。

【0003】 ここで、発振子は、マイコンの基準信号発振子用として、例えば、コルピッツ型発振回路に組み込まれて利用される。このコルピッツ型発振回路はコンデンサーと抵抗とインバータ、および発振子により構成されている。

【0004】 そして、コルピッツ型発振回路において、発振信号を発生させるには、ループゲインと移相量との関係において以下の発振条件を満足させる必要がある。

【0005】 インバータと抵抗からなる増幅回路における増幅率を α 、移相量を θ_1 とし、また、発振子とコンデンサからなる帰還回路における帰還率を β 、移相量を θ_2 としたとき、ループゲインが $\alpha \times \beta \geq 1$ であり、且つ移相量が $\theta_1 + \theta_2 = 360^\circ \times n$ (但し $n = 1, 2, 3 \dots$) であることが必要となる。コルピッツ型発振回路において、安定した発振を得るためには、ループゲインを大きくしなければならない。そのため、帰還率 β のゲインを決定する、発振子の P/V 値、すなわち共振インピーダンス R_0 および反共振インピーダンス R_∞ の差を大きくすることが必要となる。尚、 P/V 値は $20 \log (R_\infty / R_0)$ の値として定義される。

【0006】 従来、この種の圧電磁器組成物としては、 PbTiO_3 や $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ を主成分としたもの、あるいはこれらに更に第二成分、第三成分として、 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{N}$

$\text{b}_{1-x})\text{O}_3$ などを固溶させたもの等が知られている。特に、 PbTiO_3 を主成分とした磁器組成物の場合、比誘電率が300～700と小さく、10MHz以上の高周波領域での使用が可能になるなどの特徴を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ を主成分とした圧電磁器組成物は、生態系に有害である Pb を多量に含有しており、近年における環境破壊の点から非鉛系の圧電磁器材料が要求されていた。また、このような非鉛系の圧電磁器材料において、発振子として優れた特性を有するために、大きな P/V 値が要求されていた。

【0008】 非鉛系の圧電磁器組成物としてビスマス層状化合物が知られており、例えば、特開平6-48825号公報には、高周波フィルタなどに利用可能な $(\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Bi}_{1-x})\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 中に、 Mn を MnO として0.02重量%含有するビスマス層状化合物が開示されている。

【0009】 このようなビスマス層状化合物は、粒子形状が異方性(板状)を有しており、緻密体を得ることが難しく、且つ抗電界が高いため、セラミックスに圧電性を付与する分極操作において十分な残留分極を付与できず、共振インピーダンスを R_0 、反共振インピーダンスを R_∞ とした時、 $20 \log (R_\infty / R_0)$ で表される P/V 値が低いという問題があった。

【0010】 従って、本発明は、非鉛系圧電材料であるビスマス層状化合物の $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 系磁器組成物において、 P/V 値が高く、圧電セラミックスとして用いる場合に十分緻密な磁器組成物を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明の磁器組成物は、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ で表される主成分と、該主成分100重量部に対して MnO_2 を0.01～1重量部、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 MgO および ZrO_2 のうち少なくとも1種以上を0.01～1重量部の割合で含有するものである。

【0012】 ここで、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 結晶粒子のc軸配向度が35%以上であることが望ましい。また、本発明の磁器組成物は、共振インピーダンスを R_0 、反共振インピーダンスを R_∞ とした時、 $20 \log (R_\infty / R_0)$ で表される P/V 値が60dB以上である。

【0013】

【作用】 本発明の磁器組成物は、鉛を含有しないため、環境上安全であり、しかも、1220℃以下の温度で焼成しても十分に緻密な磁器が得られ、さらに、共振インピーダンスを R_0 、反共振インピーダンスを R_∞ とした時、 $20 \log (R_\infty / R_0)$ で表される P/V 値が60dB以上の圧電特性を有することができる。

【0014】即ち、 MnO_2 を所定量含有することにより、焼結性を向上でき、 1220°C 以下の低温で焼成しても緻密な磁器が得られる結果、 P/V 値を向上できる。

【0015】また、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 MgO および ZrO_2 のうち少なくとも1種を所定量含有することにより、 P/V 値を60dB以上とすることができる。その理由については明らかではないが、 SrBi 、 Ti 、 O_{11} 中に、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 MgO および ZrO_2 のうち少なくとも1種以上が固溶し、 P/V 値が向上したものと考えられる。

【0016】さらに、 SrBi 、 Ti 、 O_{11} 結晶粒子のc軸配向度を35%以上とすることにより、 P/V 値をさらに向上できる。そして、 P/V 値を60dB以上とすることにより、例えば、コルピッツ型発振回路において、ループゲインを大きくでき、安定した発振を得ることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の磁器組成物は、 SrBi 、 Ti 、 O_{11} と表される主成分と、該主成分100重量部に対して MnO_2 を0.01~1重量部、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 MgO および ZrO_2 のうち少なくとも1種以上を0.01~1重量部の割合で含有するものである。

【0018】上記組成物において、 MnO_2 をモル比による組成式が SrBi 、 Ti 、 O_{11} と表される主成分100重量部に対して0.01~1重量部含有したものは、 MnO_2 が0.01重量部よりも少ない場合、焼結性が悪化し、緻密性が得られず、これにより P/V 値が低下するからである。一方、 MnO_2 が1重量部よりも多い場合には、焼結性は向上するものの、異相としてのMn化合物が多量に析出するため、絶縁抵抗が低下して P/V 値が低下するからである。 MnO_2 は、焼結性および P/V 値を向上するためには、 SrBi 、 Ti 、 O_{11} で表される主成分100重量部に対して0.1~0.6重量部含有することが望ましい。

【0019】また、 MnO_2 量が上記範囲内であっても、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 MgO および ZrO_2 のうち少なくとも一種以上の合計含有量が0.01重量部より少ない場合には、これらの添加効果が小さく、 P/V 値が低下し、一方、1重量部よりも多い場合には、絶縁抵抗が低下して分極処理できず、また P/V 値も低下するからである。

【0020】 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 MgO および ZrO_2 のうち少なくとも1種以上は、高絶縁抵抗を維持し、 P/V 値を向上するという点から、 SrBi 、 Ti 、 O_{11} と表される主成分100重量部に対して0.1~0.7重量部含

有することが望ましい。これらのうちでも、 P/V 値を大きく向上させるという点から過剰の Bi_2O_3 を含有することが望ましい。

【0021】特に、本発明の磁器組成物は、基本組成式で SrBi 、 Ti 、 O_{11} からなる層状化合物100重量部に対して、 MnO_2 を0.1~0.6重量部、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 MgO および ZrO_2 のうち、少なくとも1種以上を0.1~0.7重量部含有することにより、 P/V 値を70dB以上に高めることができる。

【0022】また、本発明の磁器組成物では、 SrBi 、 Ti 、 O_{11} 結晶粒子のc軸配向度を35%以上とすることが望ましい。通常のプレス成形ではc軸配向度は25~30%程度であるが、例えば、グリーンシートを製作して焼成したり、前記グリーンシートを圧延成形して焼成することにより、 SrBi 、 Ti 、 O_{11} 結晶粒子のc軸配向度を向上できる。そして、このようにc軸配向度を35%以上とすることにより、さらに P/V 値を向上できるのである。

【0023】 SrBi 、 Ti 、 O_{11} 結晶粒子のc軸配向度は、 P/V 値を向上する観点から、50%以上であることが望ましい。

【0024】尚、c軸配向度は、 $F = (P - P_0) / (1 - P_0)$ により求められる。ここで、 F は SrBi 、 Ti 、 O_{11} 結晶粒子のc軸配向度、 P は(001)面のx線反射強度/(hkl)面のx線反射強度(焼結体のx線回折)、 P_0 は(001)面のx線反射強度/(hkl)面のx線反射強度(焼結体を粉砕した粉末のx線回折)を示す。

【0025】本発明の磁器組成物は、 SrCO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 MnO_2 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 MgCO_3 及び ZrO_2 の各酸化物粉末、又は焼成により前記酸化物を形成し得る炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩等の金属塩を用いて、上記組成範囲になるように秤量し、混合する。

【0026】その後、この混合物を所望の成形手段、例えば、ドクターブレード法などのシート成形法、金型プレス法、冷間静水圧プレス法、押し出し成形法、圧延法等により任意の形状に成形する。そして、この成形体を大気中等の酸化雰囲気中で $1000 \sim 1220^\circ\text{C}$ の温度で焼成することにより、相対密度90%以上に緻密化する。

【0027】そして、 SrBi 、 Ti 、 O_{11} 結晶粒子は板状粒子であり、ab軸方向に粒成長する。このため、シート成形法、圧延法等により成形し、焼成することにより、c軸配向度が高くなる。従って、ab軸方向の端面に分極用電極を形成し、c軸と直角方向に分極させ、例えば、ab軸方向の両面に取出電極を形成することにより、磁器に厚み縦振動を生じさせたり、c軸方向の両

面に取出電極を形成することにより、磁器に厚みすべり振動を生じさせることができる。

【0028】得られた磁器は、板状結晶からなるSrBi, Ti, O₁,を主結晶相とし、この主結晶相内にLa, Nd, Lu, Yb, Bi, MgおよびZrが固溶していると思われる。また、Mnは、主結晶相の粒界に存在していると思われる。

【0029】尚、本発明の磁器組成物では、Si, Fe, Ga, Al, K, Ca, Na, Hf, Liが不可避不純物として、あるいは製造工程中に混入する場合もあるが、これらの成分は、酸化物換算で全量中の0.2重量%以下であれば、とりわけ本発明の効果に影響を及ぼすことはない。

【0030】

【実施例】実施例1

純度99.9%のSrCO₃粉末、Bi₂O₃粉末、TiO₂粉末を、モル比による組成式がSrBi, Ti, O₁,となるような比率で秤量し、この主成分100重量部に対してMnO₂粉末、La₂O₃粉末、Nd₂O₃粉末、Lu₂O₃粉末、Yb₂O₃粉末、Bi₂O₃粉末、MgCO₃粉末、ZrO₂粉末を表1、2の値となるように秤量して混合する。

【0031】この混合粉末を純度99.9%のジルコニアボール、イソプロピルアルコール(IPA)と共に5

00mlポリボットに投入し、16時間回転ミルにて混合した。混合後のスラリーを120℃大気中にて乾燥し、#80メッシュを通し、その後、大気中950℃、3時間保持して仮焼し、評価粉末を得た。

【0032】この粉末に適量の有機バインダーを添加して造粒し、金型プレスにて1500kg/cm²で縦20mm、横30mm、厚み1mmの角板状に成形した。そして、成形体を大気中400℃、2時間で脱脂した後、表1、2に示す温度で3時間保持して焼成した。

【0033】得られた焼結体を縦4.5mm、横1.0mm、厚み0.18mmに加工して、上下面にAg電極を形成し、150℃で30分間分極処理を行った。その後、インピーダンスアナライザーにより、共振・反共振周波数: f_r 、 f_a 、共振・反共振インピーダンス: R_o 、 R_s を測定し、厚みすべり振動の基本波のP/V値を $P/V = 20 \times \log(R_o/R_s)$ の式により算出した。これらの結果を表1、2に示す。また、焼結体の密度をアルキメデス法を用いて測定し、理論密度と比較して相対密度を算出した。絶縁抵抗は、絶縁計を用いて電圧10Vを30秒間印加した後、抵抗値を測定することにより求めた。

【0034】

【表1】

10

20

試料 No	組 成 (重量部)								P/V (dB)	焼成 温度 (℃)	相対 密度 (%)	絶 縁 抵 抗 (Ω/cm)
	MnO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂				
* 1	0.2	0	0	0	0	0	0	0	30	1250	89	3 × 10 ¹²
* 2	0.2	0.005	0	0	0	0	0	0	31	1250	89	3 × 10 ¹²
3	0.2	0.01	0	0	0	0	0	0	62	1220	91	3 × 10 ¹²
4	0.2	0.05	0	0	0	0	0	0	68	1220	91	3 × 10 ¹²
5	0.2	0.1	0	0	0	0	0	0	71	1220	93	3 × 10 ¹²
6	0.2	0.2	0	0	0	0	0	0	73	1220	95	3 × 10 ¹²
7	0.2	0.5	0	0	0	0	0	0	73	1220	95	5 × 10 ¹²
8	0.2	0.7	0	0	0	0	0	0	72	1200	95	8 × 10 ¹¹
9	0.2	1.0	0	0	0	0	0	0	67	1200	95	4 × 10 ¹¹
*10	0.2	1.5	0	0	0	0	0	0	12	1200	95	1 × 10 ¹⁰
*11	0.2	0	0.005	0	0	0	0	0	40	1250	88	3 × 10 ¹²
12	0.2	0	0.01	0	0	0	0	0	63	1220	90	3 × 10 ¹²
13	0.2	0	0.05	0	0	0	0	0	68	1220	91	3 × 10 ¹²
14	0.2	0	0.1	0	0	0	0	0	70	1220	92	3 × 10 ¹²
15	0.2	0	0.2	0	0	0	0	0	71	1220	95	3 × 10 ¹²
16	0.2	0	0.5	0	0	0	0	0	72	1220	95	1 × 10 ¹²
15	0.2	0	0.7	0	0	0	0	0	71	1200	95	2 × 10 ¹²
16	0.2	0	1.0	0	0	0	0	0	64	1200	95	3 × 10 ¹¹
*17	0.2	0	1.5	0	0	0	0	0	10	1200	95	1 × 10 ¹⁰
*18	0.2	0	0	0.005	0	0	0	0	44	1250	87	3 × 10 ¹²
19	0.2	0	0	0.01	0	0	0	0	62	1220	90	3 × 10 ¹²
20	0.2	0	0	0.05	0	0	0	0	69	1220	91	3 × 10 ¹²
21	0.2	0	0	0.1	0	0	0	0	71	1220	92	3 × 10 ¹²
22	0.2	0	0	0.2	0	0	0	0	72	1220	95	3 × 10 ¹²
23	0.2	0	0	0.5	0	0	0	0	73	1220	95	3 × 10 ¹²
24	0.2	0	0	0.7	0	0	0	0	70	1200	95	9 × 10 ¹¹
25	0.2	0	0	1.0	0	0	0	0	64	1200	95	2 × 10 ¹¹
*26	0.2	0	0	1.5	0	0	0	0	12	1200	95	1 × 10 ¹⁰
*27	0.2	0	0	0	0.005	0	0	0	43	1250	89	3 × 10 ¹²
28	0.2	0	0	0	0.01	0	0	0	63	1220	90	3 × 10 ¹²
29	0.2	0	0	0	0.05	0	0	0	67	1220	91	3 × 10 ¹²
30	0.2	0	0	0	0.1	0	0	0	70	1220	93	3 × 10 ¹²
31	0.2	0	0	0	0.2	0	0	0	71	1220	95	3 × 10 ¹²
32	0.2	0	0	0	0.5	0	0	0	72	1220	95	8 × 10 ¹¹
33	0.2	0	0	0	0.7	0	0	0	70	1200	95	1 × 10 ¹²

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

試料 No.	組成 (重量部)								P/V (dB)	焼成 温度 (°C)	相対 密度 (%)	絶縁 抵抗 (Ω/cm)
	MnO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂				
34	0.2	0	0	0	1.0	0	0	0	65	1200	96	5 × 10 ¹¹
*35	0.2	0	0	0	1.5	0	0	0	13	1200	96	1 × 10 ¹⁰
*36	0.2	0	0	0	0	0.005	0	0	44	1250	89	3 × 10 ¹¹
37	0.2	0	0	0	0	0.01	0	0	68	1220	91	3 × 10 ¹¹
38	0.2	0	0	0	0	0.05	0	0	69	1200	93	3 × 10 ¹¹
39	0.2	0	0	0	0	0.1	0	0	75	1180	95	3 × 10 ¹¹
40	0.2	0	0	0	0	0.2	0	0	85	1180	96	3 × 10 ¹¹
41	0.2	0	0	0	0	0.5	0	0	83	1160	96	2 × 10 ¹¹
42	0.2	0	0	0	0	0.7	0	0	75	1160	96	2 × 10 ¹¹
43	0.2	0	0	0	0	1.0	0	0	69	1150	96	1 × 10 ¹¹
*44	0.2	0	0	0	0	1.5	0	0	10	1150	96	5 × 10 ⁹
*43	0.2	0	0	0	0	0	0.005	0	40	1250	89	3 × 10 ¹¹
44	0.2	0	0	0	0	0	0.01	0	62	1220	91	3 × 10 ¹¹
45	0.2	0	0	0	0	0	0.05	0	69	1220	93	3 × 10 ¹¹
46	0.2	0	0	0	0	0	0.1	0	71	1220	95	3 × 10 ¹¹
47	0.2	0	0	0	0	0	0.2	0	72	1220	96	3 × 10 ¹¹
48	0.2	0	0	0	0	0	0.5	0	71	1200	95	2 × 10 ¹¹
49	0.2	0	0	0	0	0	0.7	0	70	1200	96	2 × 10 ¹¹
50	0.2	0	0	0	0	0	1.0	0	65	1200	95	1 × 10 ¹¹
*51	0.2	0	0	0	0	0	1.5	0	10	1200	96	4 × 10 ⁹
*52	0.2	0	0	0	0	0	0	0.005	42	1250	87	3 × 10 ¹¹
53	0.2	0	0	0	0	0	0	0.01	64	1220	90	3 × 10 ¹¹
54	0.2	0	0	0	0	0	0	0.05	68	1220	91	3 × 10 ¹¹
55	0.2	0	0	0	0	0	0	0.1	71	1220	93	3 × 10 ¹¹
56	0.2	0	0	0	0	0	0	0.2	73	1220	95	3 × 10 ¹¹
57	0.2	0	0	0	0	0	0	0.5	71	1200	95	2 × 10 ¹¹
58	0.2	0	0	0	0	0	0	0.7	70	1200	96	2 × 10 ¹¹
59	0.2	0	0	0	0	0	0	1.0	64	1200	96	1 × 10 ¹¹
*60	0.2	0	0	0	0	0	0	1.5	12	1200	96	3 × 10 ¹⁰
*61	0	0	0	0	0	0	0	0	22	1250	85	3 × 10 ¹¹
62	0.01	0.2	0	0	0	0	0	0	69	1220	92	3 × 10 ¹¹
63	0.1	0.2	0	0	0	0	0	0	70	1220	96	3 × 10 ¹¹
64	0.5	0.2	0	0	0	0	0	0	71	1180	95	3 × 10 ¹¹
65	0.6	0.2	0	0	0	0	0	0	75	1180	95	3 × 10 ¹¹
66	1.0	0.2	0	0	0	0	0	0	61	1180	95	3 × 10 ¹¹
*67	1.5	0.2	0	0	0	0	0	0	23	1160	96	1 × 10 ¹⁰
*68	0	0.2	0	0	0	0.2	0	0	30	1250	85	3 × 10 ¹¹
63	0.2	0.2	0	0	0	0.2	0	0	82	1220	92	3 × 10 ¹¹

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0036】これらの表1、表2から明らかなように、本発明の試料では、P/V値が60dB以上と高く、発振子として用いる場合に安定した発振を得ることができる。特に、La₂O₃、Nd₂O₃、Lu₂O₃、Yb₂O₃、Bi₂O₃、MgO及びZrO₂が0.1～0.7重量部の時にはP/V値を70dB以上となることが判る。さらに、MnO₂を0.1～0.6重量部含有することにより、焼結性が向上し、P/V値も向上することが判る。

【0037】一方、MnO₂が0.01重量部よりも少ない場合、焼結体密度が低く、1.0重量部よりも多い場合は焼結体密度は高いものの、いずれもP/V値が60dBを下回ることが判る。また、La₂O₃、Nd₂O₃、Lu₂O₃、Yb₂O₃、Bi₂O₃、MgO及びZrO₂のうち、少なくとも一種以上の合計添加量が

0.01重量部より少ないとP/V値が60dBを下回り、1重量部よりも多い場合は絶縁抵抗が低下してP/V値が60dBを下回ることが判る。

【0038】さらに、MnO₂や、La₂O₃、Nd₂O₃、Lu₂O₃、Yb₂O₃、Bi₂O₃、MgO及びZrO₂を添加しない試料No.60では、焼結性が低く、P/V値も低いことが判る。さらに、MnO₂は添加するものの、La₂O₃、Nd₂O₃、Lu₂O₃、Yb₂O₃、Bi₂O₃、MgO及びZrO₂を添加しない試料No.1では、焼結性およびP/V値が少々向上するものの、未だ実用的でないことが判る。

【0039】実施例2

表1の試料No.6の組成に対して、SrBi₂Ti₂O₁₀結晶粒子のc軸配向度を変化させる実験を行った。c軸配向度は、No.6の試料をドクターブレード法により

作製した1層のグリーンシート（試料No.64）、圧延法で成形したシート（試料No.65）、前記グリーンシートを3枚積層したものを圧延法で成形したシート（試料No.66）を、 30×20 mmの角板状に切り出し、大気中 400°C 、2時間で脱脂した後、 1220°C で3時間焼成し、得られた磁器について測定した。

*

* $[0040]$ c軸配向度は、上記した $F = (P - P_0) / (1 - P_0)$ により求めた。得られた焼結体について、上記実施例1と同様にして P/V 値を測定し、その結果を表3に記載した。

$[0041]$

【表3】

試料 No.	成形法	配向度(%)	P/V (dB)
6	プレス成形	25	73
64	ダイカスト法でシート作製	35	75
65	上記グリーンシート1枚を圧延成形	54	80
66	上記グリーンシート3枚を圧延成形	90	88

【0042】この表3より、c軸配向度が35%以上の時には75 dB以上となり、c軸配向度が54%以上の時には80 dB以上となり、c軸配向度が高くなるにつれて P/V 値が高くなることが判る。

【0043】

【発明の効果】本発明の磁器組成物では、 $\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ で表される層状化合物を主成分とし、該主成分100重量部に対して、 MnO_2 を0.01~1重量

部、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 MgO および ZrO_2 のうち、少なくとも1種以上を0.01~1重量部の割合で含有することにより、非鉛系の圧電材料である $\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 系材料の焼結性を向上できるとともに、高い P/V 値を得ることができる。これにより、高周波レゾネーターの共振子用材料として好適に使用することができ、レゾネーターの非鉛化を達成できる。